

WPI / Thomson

AN - 1984-130177 [21]

A - [001] 014 02& 032 034 037 040 041 046 047 050 061 062 063 126 127 13&
134 174 231 27& 28& 41& 473 516 518 54& 541 543 551 567 58& 597 600
672 679 723

AP - JP19820174772 19821005; JP19820174775 19821005

CPY - JAPS

DC - A18 A95

DW - 198421

IC - C08L21/00; C08L23/16; C08L51/06

IN - AKIYAMA T; KOIDE T; TAKEUCHI Y

KS - 0003 0009 0209 0218 0226 0241 0242 0250 0251 0762 1180 1187 1194 1201
1208 2020 2121 2123 2589 2605 2629 2826 3151 3153 3154 3252

LNKA- 1984-054942

MC - A04-E03 A04-G06A A04-G08 A04-G09 A07-A02A A12-T01

PA - (JAPS) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

PN - JP59064646 A 19840412 DW198421

PR - JP19820174775 19821005

XIC - C08L-021/00; C08L-023/16; C08L-051/06; C08L-101/00; C08L-023/00;
C08L-051/00; C08L-051/02; C08L-007/00AB - Compsn. contains at least 30 pts. wt. rubber blend comprising 50-90
wt% of EPR elastomer and 10-50 wt% of graft copolymer of EPR elastomer
with vinyl chloride. The EPR pref. is terpolymer of ethylene,
propylene and non-conjugated diene (e.g. ethylidyne norbonene,
dicyclopentadiene and/or 1,4-hexadiene). The graft copolymer is prep'd.
by graft polymerising vinyl chloride in the presence of
ethylene/propylene/non-conjugated diene rubber. The compsn. provides
vulcanised prods. having light colour, good mechanical properties,
weather resistance and adhesion.

AW - ETHYLENEG PROPYLENEG

AWW - ETHYLENEG PROPYLENEG

ICAI- C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L23/16; C08L51/00; C08L51/02;
C08L51/06; C08L7/00

ICCI- C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L51/00; C08L7/00

INW - AKIYAMA T; KOIDE T; TAKEUCHI Y

IW - LIGHT COLOUR RUBBER COMPOSITION TYRE BLEND EPR ELASTOMER GRAFT
COPOLYMER POLYVINYL CHLORIDEIWW - LIGHT COLOUR RUBBER COMPOSITION TYRE BLEND EPR ELASTOMER GRAFT
COPOLYMER POLYVINYL CHLORIDE

NC - 1

NPN - 1

OPD - 1982-10-05

PAW - (JAPS) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

PD - 1984-04-12

TI - Light colour rubber compsn. for tyres - include blend of EPR elastomer
and graft copolymer of EPR elastomer with vinyl chloride

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64646

⑬ Int. Cl.³
 C 08 L 21/00
 // (C 08 L 21/00
 23/16
 51/06)

識別記号
 廷内整理番号
 6681—4 J
 6609—4 J
 7167—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月12日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ タイヤ用明色ゴム組成物

⑯ 特 願 昭57—174772
 ⑰ 出 願 昭57(1982)10月5日

⑱ 発明者 秋山健
 東京都中央区築地二丁目11番24
 号日本合成ゴム株式会社内
 ⑲ 発明者 小出利幸

⑳ 発明者 竹内泰雄
 東京都中央区築地二丁目11番24
 号日本合成ゴム株式会社内
 ㉑ 出願人 日本合成ゴム株式会社
 東京都中央区築地2丁目11番24
 号

明細書

1. 発明の名称

タイヤ用明色ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. エチレン-プロピレン共重合体ゴム50～90重量%と、エチレン-プロピレン共重合体ゴムと塩化ビニルとのグラフト重合体10～50重量%とからなる混合物をゴム成分100重量部中に少くとも30重量部含有することを特徴とするタイヤ用明色ゴム組成物。

2. 上記混合物がエチレン-プロピレン共重合体ゴム60～85重量%と、エチレン-プロピレン共重合体ゴムと塩化ビニルとのグラフト重合体40～15重量%とからなる混合物である特許請求の範囲第1項の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は優れた機械的特性を有し、しかも耐候性と接着性の優れたタイヤ用明色ゴム組成物に関する。

タイヤ用明色ゴム組成物は通常のタイヤ用ゴム

組成物と同様種々の過酷な物理的、ならびに機械的性質及び他のゴムとの加硫接着性が要求されるが、他のタイヤ用ゴム組成物に比べて特に耐オゾン性、耐候性に優れた特性が要求される。

このような観点から、従来タイヤ用明色ゴムとして、共役ジエンゴムに耐候性、耐オゾン性および耐熱性に優れたゴム、例えばエチレン-プロピレン共重合体ゴム(以下単にEPゴムという)、クロロブレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、あるいはクロロスルホン化ポリエチレン等、を混合したゴム組成物が使用されている。しかしながらこれらゴム組成物は、何れも明色タイヤ用組成物としては十分耐候性を満足しておらず、他のゴムとの接着性の面で十分なものとなつていない。

発明者らは、EPゴムの耐熱性、耐候性、耐オゾン性の優れた特性を利用すべく継続研究を続けていたところ、EPゴムに、EPゴムと塩化ビニルとのグラフト共重合体(以下単にEVGといふ)を特定割合で混合したゴム組成物が、明色タイヤに要求される動的特性を満足し、更に耐候性、他

ゴムとの加硫接着力の一敗と報れたゴム組成物が得られることを見出し、本発明に至つたものである。

即ち本発明は EP ゴム 50～90 質量%と、 EVG 10～50 質量%との混合物を、ゴム成分 100 質量部中に少くとも 30 質量部含有してなるタイヤ用明色ゴム組成物に関する。EP ゴムに EVG を混合して改質することは従来行われているが、耐候性ならびに特に他のゴムとの接着力の改良に有効であることはこれまでに確認されていない。更に重要な点はこのような改質をして得たゴム組成物を明色タイヤ用として用いたときタイヤとしての特性を全くそこなわれることなく目的を達することである。

本発明に用いる EVG においてベースポリマーとなる EP ゴムの割合は 20～50 質量%とするのが望ましい。EP ゴムの含有率が低くなると EVG を EP ゴムに混合したとき相溶性が悪くゴム弾性が悪くなり、また高くなりすぎると目的とする塩化ビニル分の含量が減り、所期の目的を達

くは EP ゴム 60～85 質量%に対して EVG 15～40 質量%である。EVG 粒が 10 質量%未満では耐候性および加硫接着力に対する改質効果が得られない。

一方 EVG 粒が 50 質量%を超えるとゴム弾性および動的特性が損われる。

本発明のゴム組成物にはゴム成分として天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ステレン-ブタジエンゴム等の他のジエン系ゴムを混合して使用することが出来る。

しかしながら耐候性および接着力の改質効果の面からは、ジエン系ゴムのブレンド率はゴム成分 100 質量部に対して 70 質量部未満であり、好ましくは 50 質量部未満である。

通常タイヤ用明色ゴム材料は、ゴム組成物に白色充填剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、軟化剤、老化防止剤、顔料、加硫剤、加硫促進剤等の周知の添加剤を加えて得る。

EP ゴム、ジエン系ゴム、EVG、およびその他の添加剤の混合は、例えばパンパリーミキサー

することが出来ない。EVG 調製に使用する EP ゴムはエチレンとプロピレンのほか、非共役ジエン例えばエチリデンノルボルネン、ジシクロベンタジエン、1,4-ヘキサジエン等を第三成分として少くとも一種を含むエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴムで一般に市販されているものをそのまま用いることができる。

EVG の調製法は特に制限的でなく、EP ゴムの存在下に塩化ビニルをグラフト重合して得られ、例えば特開昭 50-33286、特開昭 50-153089 等に示された方法が利用出来る。

本発明において使用する EP ゴムはエチレンとプロピレンさらに非共役ジエンとしてエチリデンノルボルネン、ジシクロベンタジエン、1,4-ヘキサジエン等を第三成分として少なくとも 1 種含むエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴムで一般に市販されているものを用いることができる。

また EP ゴムと EVG の配合比は EP ゴム 50～90 質量%に対して EVG 10～50 質量%好まし

ロールミル等を用いた通常の方法で行なうことが出来る。又この混合物は通常のゴム組成物と同様に押出機、カレンダーロール等を用い、任意の形状に成形できる。

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

各実施例中の試験項目の測定は次の通り。

(1) ロール加工性

未加硫配合物を 10 インチロールに、ロール温度 70 ± 5 °C、ロール間隙 2.0 mm に調節して巻つけ、タイトに巻つくまでに要する時間、巻つき状態の良否により○△×の三段階に分け加工性の指標とした。

(2) 引張り強さ (T_b)、伸び (E_b)

160 °C 蒸気プレスで 30 分加硫し JIS K 6301 に準拠して測定した。

(3) 耐屈曲抵抗成長性

JIS K 6301 に準拠して測定した。試験片に 2.5 mm の穴をあけ、それが 1.5.0 mm に生長する迄の曲げ回数を測定し EP 単味のサンプルで行なつたときの値を 100 とし、夫々指数にて

表示した。

(4) 耐屈曲性

JIS K 6301に準拠して行なつた。亜裂が発生する迄の曲げ回数を、^{1/2}公味のサンプルで行つたときの値を100として夫々指数で表示した。

(5) 接滑強さ

下記表に示すNBRカーカス配合と160℃ 30分加硫を行ないテンシロン万能試験機を用い50mm/分のテストスピードで剝離したときの結果を示した。

RSS #1 (天然ゴム)	100 (重畳部)
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	1
SRFカーボン	3.5
ナフテン系オイル	4
老化防止剤 (N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン)	1
イオウ	2.8
メルカブトベンゾチアゾール	0.8

(6) 耐候性

加硫シートを6ヶ月間日光曝露後、およびウエザー・オーメーター(W-O-M)でブラックパネル温度63℃、300時間曝露後の亜裂の有無、EB、TBならびに白色度(スガ試験機物製測色色差計使用)を測定した。

実施例1～3 比較例1～3

下記第1表に示す組成割合(重量比)で、170℃、76回/分に設定した1.7ml容積のパンバリーミキサーを用い、成分ごとに7～8分間混練してEVGまたはPVCが充分溶融して、EPゴムと混合していることを確認し組成物を得た。

第1表

組成物材料	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
EPDM (JSREP33)*1	80	70	60	100	30	70
EVG (EPDM分30%)*2	20	30	40	—	70	—
PVC (重合度800)*3	—	—	—	—	—	30
2,6-ジターシヤリーブチル-p-グレゾール	1.0					
オクチルスズマレート	0.5					

第2表

組成物	101.5 (重畳部)
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
白色フィラー	6.5
パラフィン系オイル	5
イオウ	1.5
ジベンゾチアシルジスルトイド	1.0
メルカブトベンゾチアゾール	0.5
テトラメチルチウラムモノスルトイド	0.2

これら配合物について試験を行なつた。結果を第3表に示す。この結果から明らかのように本発明のゴム組成物は、EBを摂りことなく、ロール加工性、TB、屈曲性、耐候性、接滑性が顕著に改良されている。

これに対しEVGの混合割が多い場合には(比較例2)、耐候性は改良されるが、ゴム弾性が損われ、屈曲性が低下していることが明らかである。

またEVGの代りにポリ塩化ビニルを使用した場合

合には(比較例3), TBならびに接着力が大幅に低下していることが示されている。またこの場合にはEPゴムとの相溶性が悪かつた。

第3表

測定項目	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
ロール加工性	○	(○)	○	○(△)	○	× (粘着する)
EB (%)	400	410	400	390	190	340
TB (kgf/cm)	109	125	122	49	96	31
耐熱裂成長性(指数)	1000	4000	5000	100	300	100
耐屈曲性(指数)	190	210	230	100	5	15
接着強さ(kgf/インチ)	16.4	16.2	15.4	10.9	7.6	1.6
耐候性						
日光曝露(6ヶ月)						
亜裂有無	なし	なし	なし	あり	なし	なし
TB 変化率(%)	-3.5	-3.3	-2.4	-4.6	-2.5	-1.8
EB 変化率(%)	-2.0	-1.9	-1.9	-6.3	-1.5	-3.5
白色度 { オリジナル	81.5	80.5	82.5	79.8	82.6	80.5
{ 膜落後	65.4	67.6	66.7	56.5	67.6	65.6
W-O-M(300 hrs)						
亜裂有無	なし	なし	なし	あり	なし	なし
TB 変化率(%)	-3.3	-2.9	-2.8	-4.9	-2.1	-1.5
EB 変化率(%)	-2.5	-2.2	-1.7	-6.0	-1.0	-4.3
白色度 { オリジナル	81.5	80.5	82.5	79.8	82.6	80.5
{ 膜落後	62.1	60.5	63.4	51.7	64.2	60.0

実施例4~5, 比較例4~4

EPゴムをジエン系ゴムとのゴムブレンド系として、実施例1~3の方法を繰返した。組成物配合割合を第4表に示す。

第4表

組成物材料	実施例		比較例	
	4	5	4	5
EPDM (JSR EP33)	24	42	12	30
EVG (EPDM 30%)	16	28	8	—
SBR (JSR 1502)	—	—	—	30
NR (エアードライ)	60	30	80	40
2,6-ジターシヤリーブチル-P -クレゾール	0.5	—	—	—
オクチルスズマレート	0.2	—	—	—

試験結果を第5表に示す。実施例1~3の場合と同様に耐候性および接着性に顕著な効果が認められる。

第5表

測定項目	実施例		比較例	
	4	5	4	5
ロール加工性	○	○	○	○
EB (%)	640	640	690	590
TB (kgf/cm)	126	103	164	128
耐熱裂成長性(指数)	97	186	100	118
耐屈曲性(指数)	105	168	100	240
接着強さ(kgf/インチ)	17.8	18.1	15.1	14.0
耐候性				
日光曝露(6ヶ月)				
亜裂有無	なし	なし	あり	あり
TB 変化率(%)	-2.8	-2.5	-4.0	-4.2
EB 変化率(%)	-2.9	-2.8	-5.5	-4.8
白色度 { オリジナル	79.0	79.5	78.3	77.6
{ 膜落後	66.0	67.8	56.2	54.5
W-O-M 300 hrs				
亜裂有無	なし	なし	あり	あり
TB 変化率(%)	-2.9	-2.7	-4.7	-5.1
EB 変化率(%)	-2.0	-2.3	-6.0	-5.6
白色度 { オリジナル	79.0	79.5	78.3	77.6
{ 膜落後	62.7	64.0	54.0	52.9